

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 9月12日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-276589

出 願 人

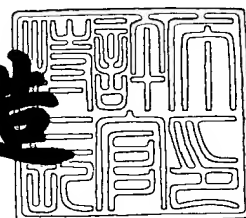
Applicant(s):

関西ペイント株式会社
大日本インキ化学工業株式会社

2001年 5月25日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3044669

【書類名】 特許願

【整理番号】 200009029

【提出日】 平成12年 9月12日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09D

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内

【氏名】 青木 健二

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内

【氏名】 杉崎 勝久

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内

【氏名】 平野 浩司

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内

【氏名】 溝口 佳孝

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内

【氏名】 富永 章

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市中央区東千葉1-3-3-308

【氏名】 齋藤 和夫

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府堺市八田北町 1 0 - 3 1 - 2 0 - 3 0 8

【氏名】 池上 章雄

【特許出願人】

【識別番号】 000001409

【氏名又は名称】 関西ペイント株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000002886

【氏名又は名称】 大日本インキ化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100060782

【弁理士】

【氏名又は名称】 小田島 平吉

【選任した代理人】

【識別番号】 100074217

【弁理士】

【氏名又は名称】 江角 洋治

【選任した代理人】

【識別番号】 100080241

【弁理士】

【氏名又は名称】 安田 修

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 019666

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電着塗料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリオキシアルキレンアルキルエーテルモノアルコールと脂肪族ジカルボン酸とのジエステル化合物を含有することを特徴とする電着塗料。

【請求項 2】 ジエステル化合物が 3 0 0 ～ 1 2 0 0 の重量平均分子量を有することを特徴とする請求項 1 記載の電着塗料。

【請求項 3】 ポリオキシアルキレンアルキルエーテルモノアルコールが、炭素数 2 ～ 4 のアルキレン基及び炭素数 4 ～ 8 のアルキル基を有することを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の電着塗料。

【請求項 4】 脂肪族ジカルボン酸が炭素数 4 ～ 8 であることを特徴とする請求項 1、2 又は 3 記載の電着塗料。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、長期間貯蔵した後でも、造膜性にすぐれ、しかも平滑性、防錆性などの性能にすぐれた塗膜を形成しうる電着塗料に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術とその課題】

カチオン型又はアニオン型の電着塗料は有機溶剤を殆ど含有していないので、公害防止など環境対策に好適であり、つきまわり性にすぐれ、特にカチオン型電着塗料は、耐久性や防食性などにすぐれた塗膜を形成するので、自動車車体などの導電性金属の下塗り塗料として広く採用されている。

【0 0 0 3】

電着塗料には、塗膜の造膜性を維持するために、通常、沸点が約 1 2 0 ℃以下の低沸点有機溶剤（例えば、メチルイソブチルケトン（1 1 6 ℃）、メチルエチルケトン（8 0 ℃）など）、沸点が 1 2 0 ～ 2 0 0 ℃の親水性溶剤（例えば、ブチルセロソルブ（1 7 1 ℃）、プロピレングリコールモノメチルエーテル（1 2 1 ℃）など）、又は分子量が 4 0 0 0 以下の低分子量軟質樹脂（例えば、キシレ

ン樹脂、ポリプロピレングリコールなど）が配合されている。しかしながら、このような物質を含有せしめた電着塗料は、長時間貯蔵すると、その造膜性（塗膜形成能）が徐々に低下し、所定の膜厚に塗装することが困難となり、しかも塗面の平滑性も徐々に低下するという欠点があり、また、低沸点有機溶剤又は親水性溶剤を含有することは低VOC化（揮発性有機化合物の含有率を低くすること）に逆行するので好ましくない。

【0004】

一方、低VOC化のため、減圧蒸留などにより、電着塗料中に含まれる有機溶剤などの揮発性成分の含有率を例えば1重量%以下となるまで除去することも行われているが、そうすると、造膜性が低下し、硬化塗膜で15 μm 以上の膜厚に塗装することが困難となり、しかも塗膜の平滑性や防食性が低下するおそれがある。また、電着塗料を、自動車外板部などの基材として多用されている合金メッキ鋼板（亜鉛と鉄との合金メッキで被覆された鋼板）に適用し、かつ厚膜に塗装するために通電電圧を高くすると、ガスが発生してピンホールとなり（通称、ガスピン）、塗膜の平滑性が低下するという欠陥が生じる。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明の目的は、揮発性有機溶剤含有量が少なく、かつ造膜性が良好で15 μm 以上の厚膜に容易に塗装することができ、しかも合金メッキ鋼板に電着塗装してもガスピンの発生なしに厚膜塗装が可能な電着塗料、特にカチオン電着塗料を提供することである。

【0006】

本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、今回、電着塗料に特定のジエステル化合物を含有させることにより、上記目的を達成することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

かくして、本発明は、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルモノアルコールと脂肪族ジカルボン酸とのジエステル化合物を含有することを特徴とする電着塗料を提供するものである。

【0008】

以下、本発明の電着塗料（以下、本塗料という）についてさらに詳細に説明する。

【0009】

【発明の実施の形態】

本塗料において使用するジエステル化合物は、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルモノアルコール（a）と脂肪族ジカルボン酸（b）とのジエステル化合物である。ここで使用されるポリオキシアルキレンアルキルエーテルモノアルコール（a）は、例えば、炭素数2～4のアルキレンオキサイドと炭素数4～8の1価アルキルアルコールとを等モル比でエーテル化反応せしめるか、又は炭素数2～4のアルキレンオキサイドのポリエーテル化物が有する両末端の水酸基のうちの片方に炭素数4～8の1価アルキルアルコールをエーテル化反応せしめるなどの方法により得ることができ、その1分子中に1個の水酸基と1個以上のエーテル結合を有する。

【0010】

炭素数2～4のアルキレンオキサイドとしては、例えば、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなどがあげられ、また、炭素数4～8の1価アルキルアルコールとしては、例えば、ブチルアルコール、イソブチルアルコール、ペンチルアルコール、イソペンチルアルコール、ヘキシルアルコール、イソヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、イソヘプチルアルコール、オクチルアルコール、イソオクチルアルコール、2-エチルヘキシルアルコールなどがあげられる。

【0011】

上記のアルキレンオキサイドとアルキルアルコールとのエーテル化反応、アルキレンオキサイドのポリエーテル化反応、このポリエーテル化物が有する水酸基とアルキルアルコールとのエーテル化反応などは、それ自体既知の方法で行なうことができる。かくして得られるポリオキシアルキレンアルキルエーテルモノアルコール（a）は一般に100～500、特に150～400の範囲内の重量平均分子量を有することが好ましい。

【 0 0 1 2 】

また、このモノアルコール（a）と反応せしめられる脂肪族ジカルボン酸（b）としては、1分子中に2個のカルボキシル基を有し、かつカルボキシル基を除く部分の炭素数が2～6である化合物が好適に使用でき、具体的には、例えば、こはく酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸などがあげられ、このうちアジピン酸が経済的でかつ作業上好ましい。

【 0 0 1 3 】

モノアルコール（a）と脂肪族ジカルボン酸（b）とのジエステル化反応はそれ自体既知の方法で行なうことができ、その際モノアルコール（a）と脂肪族ジカルボン酸（b）はそれぞれ単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。得られるジエステル化物は一般に300～1200、特に400～1000の範囲内の重量平均分子量を有しているのが好適である。

【 0 0 1 4 】

本発明に従いジエステル化物が含有せしめられる電着塗料としては、それ自体既知のカチオン電着塗料、アニオン電着塗料などがあげられる。

【 0 0 1 5 】

カチオン電着塗料としては、例えば、水酸基などの架橋性官能基及びカチオン性基を併有するカチオン性樹脂及び架橋剤を主成分とする水分散液又は水溶液があげられる。

【 0 0 1 6 】

カチオン性樹脂の主骨格を構成する樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリブタジエン、アルキド樹脂、ポリエステル樹脂などがあげられる。このうち、エポキシ樹脂を使用し、これにアミンを付加してなるカチオン性樹脂が防食性にすぐれているので好ましい。

【 0 0 1 7 】

エポキシ樹脂にアミンを付加してなるカチオン性樹脂としては、例えば、エポキシ化合物と、1級モノーもしくはポリアミン、2級モノー又はポリアミン、1，2級混合ポリアミンなどとの付加物（例えば米国特許第3984299号明細書参照）；エポキシ化合物とケチミン化された1級アミノ基を有する2級モノー

またはポリアミンとの付加物（例えば米国特許第4017438号明細書参照）；エポキシ化合物とケチミン化された1級アミノ基を有するヒドロキシル化合物とのエーテル化により得られる反応物（例えば特開昭59-43013号公報参照）などがあげられる。

【0018】

上記のエポキシ化合物は、エポキシ基を1分子中に少なくとも2個有する化合物であり、通常、その数平均分子量が400～4000、特に800～2000の範囲内にあり、かつエポキシ当量が190～2000、特に400～1000の範囲内にあるものが適している。そのようなエポキシ化合物は、例えば、ポリフェノール化合物とエピルロルヒドリンとの反応によって得ることができ、ポリフェノール化合物としては、例えば、ビス（4-ヒドロキシフェニル）-2, 2-プロパン、4, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）-1, 1-エタン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）-1, 1-イソブタン、ビス（4-ヒドロキシ-tert-ブチルフェニル）-2, 2-プロパン、ビス（2-ヒドロキシナフチル）メタン、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、ビス（2, 4-ジヒドロキシフェニル）メタン、テトラ（4-ヒドロキシフェニル）-1, 1, 2, 2-エタン、4, 4-ジヒドロキシジフェニルスルホン、フェノールノボラック、クレゾールノボラックなどがあげられる。

【0019】

一方、カチオン性樹脂と組み合わせて用いられる架橋剤としては、例えば、ブロックポリイソシアネート化合物やアミノ樹脂などがあげられる。ブロックポリイソシアネート化合物としては、ポリイソシアネート化合物中の実質的にすべてのイソシアネート基がブロック剤との付加反応によりブロックされたものが好ましく、ここでポリイソシアネート化合物は、1分子中にイソシアネート基を少なくとも2個有する化合物であり、それ自体既知の芳香族系、脂肪族系及び脂肪族系のポリイソシアネート化合物、及びこれらのポリイソシアネート化合物の過剰量にグリコールやトリオールなどの低分子量活性水素含有化合物を反応させて得られる末端イソシアネート基をもつプレポリマーなどがあげられる。ブロック剤としては、例えば、ラクタム系、オキシム系、フェノール系、脂肪族アルコール

系、芳香族アルキルアルコール系、エーテルアルコール系などそれ自体既知のものを使用することができる。

【0020】

カチオン性樹脂と架橋剤との使用比率は、両成分の合計固形分重量を基準にして、一般に、カチオン性樹脂は50～90%、特に65～80%、そして架橋剤は50～10%、特に35～20%の範囲内にあるのが適している。カチオン性樹脂は、ギ酸、酢酸、乳酸などの水溶性有機酸で中和することにより、水溶化又は水分散化することができる。

【0021】

カチオン電着塗料へのジエステル化合物の配合方法は特に制限されるものではなく、例えば、カチオン性樹脂や架橋剤に予め混合する、カチオン性樹脂と架橋剤の乳化配合時に混合する、顔料分散時に混合するなどにより行なうことができる。ジエステル化合物の配合量は、通常、カチオン電着塗料の樹脂固形分100重量部あたり、0.5～20重量部、特に1～10重量部の範囲内が適している。

【0022】

カチオン電着塗料には、さらに必要に応じて、着色顔料、防錆顔料、体質顔料、有機溶剤、ハジキ防止剤、界面活性剤、触媒、インヒビター、レオロシーコントロール剤、顔料分散剤などを適宜含有せしめることができる。

【0023】

このうち、防錆顔料としては、例えば、亜鉛末、りん酸亜鉛、りん酸カルシウム、りん酸アルミニウム、トリポリりん酸アルミニウムのようなポリりん酸アルミニウム、オルトリん酸アルミニウム、オルトリん酸カルシウム、ホウ酸系防錆顔料、アルカリ土類金属、酸化亜鉛など、又はこれらから選ばれる少なくとも1種と酸化鉄との複合酸化物、タングステン酸系防錆顔料、亜りん酸系防錆顔料、次亜りん酸系防錆顔料、亜硝酸系防錆顔料、バナジン酸系防錆顔料、ギ酸亜鉛、酢酸亜鉛、オクテン酸亜鉛などを使用することができる。さらに、 $Zr(OH)_4$ 、 $Mg_4Al_2(OH)_{12}CO_3 \cdot 3H_2O$ 、 $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 5H_2O$ 、 $Mg_6Al_7(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ などの化合物や、また、乳酸ビスマ

13、ケイ酸ビスマス、トリフェニルビスマス、没食子酸ビスマス、水酸化ビス
マ三酸化ビスマス、硝

酸ビスマス、安息香酸ビスマス、クエン酸ビスマス、オキシ炭酸ビスマスのよ
うなビスマス含有化合物も防錆顔料として使用することができる。

【0024】

ジエステル化合物を含有する本発明のカチオン電着塗料は、例えば、脱イオン
水などを加えて固形分含有率を5～40重量%、好ましくは10～25重量%と
し、そしてpHを5.5～9、好ましくは5.5～7に調整して電着浴とし、浴
温15～35℃で、負荷電圧100～400Vの条件で、被塗物を陰極として浸
漬し通電することによってカチオン電着塗装することができる。通電後、電着浴
から被塗物を引き上げ、水洗してから、約100～約200℃、好ましくは約14
0～約180℃で10～40分間程度加熱して塗膜を硬化させることができる。
その膜厚は硬化塗膜で5～100 μ m、特に15～40 μ mであることが好まし
い。ジエステル化合物を含有する本発明のカチオン電着塗料は、合金メッキ鋼板
に塗装しても、ガスピンなどを発生することなく、硬化塗膜を基準に15 μ m以
上の膜厚が容易に得られる。

【0025】

他方、本発明に従いジエステル化合物を含有せしめることのできるアニオン電
着塗料としては、例えば、中和されたカルボキシル基を有するアニオン性樹脂及
び架橋剤を主成分とする水分散液又は水溶液からなるそれ自体既知のアニオン電
着塗料を使用することができる。

【0026】

該アニオン性樹脂としては、通常のアニオン電着塗料に配合されているそれ自
体既知のものを使用することができるが、特に、カルボキシル基及び水酸基を有
するアニオン性アクリル樹脂を使用すると、耐候性、平滑性などにすぐれた塗膜
を形成する電着塗料が得られるので好適である。また、アニオン性樹脂として、
カルボキシル基及び水酸基を有するポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ビニ
ル樹脂なども使用することができる。

【0027】

アニオン性樹脂は、カルボキシル基を、アンモニア、ジエチルアミン、エチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノエタノールアミン、モノプロパノールアミン、イソプロパノールアミン、エチルアミノエチルアミン、ヒドキシエチルアミン、ジエチレントリアミンなどの有機アミン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物などの中和剤で中和することにより水溶化又は水分散化することができる。

【0028】

これらのアニオン性樹脂は、一般に、約10～約200mg KOH/gの範囲内の酸価および約30～約300mg KOH/gの範囲内の水酸基価を有することが好ましい。また、アニオン性樹脂は、10000以下、特に4000～8000の範囲内の数平均分子量を有するのが好適である。

【0029】

アニオン性樹脂と組み合わせて用いられる架橋剤としては、例えば、メラミン樹脂、ブロックポリイソシアネート化合物、ポリオキサゾリン化合物などがあげられるが、中でもメラミン樹脂が特に好ましい。

【0030】

メラミン樹脂としては、メラミンにホルムアルデヒドなどを反応させることにより得られるメチロールメラミンのメチロール基の一部もしくは全部が炭素数1～10の1価アルコールの少なくとも1種で変性されたエーテル化メラミン樹脂を使用することができる。かかるメラミン樹脂は、1核体～多（約2～約5）核体のものが50重量%以上占めるものが好ましく、また、メラミン樹脂中にはイミノ基、メチロール基、その他の官能基を有するものが含まれていても差支えない。

【0031】

ブロックポリイソシアネート化合物は、ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基をブロック剤で封鎖したものであって、具体的には、前記カチオン電着塗料について例示した化合物を好適に使用することができる。このものは、加熱すると、ブロック剤が解離し、遊離のイソシアネート基が再生され、それがアニオン樹脂中の水酸基などの活性水素と架橋反応する。

【0032】

アニオン性樹脂と架橋剤との使用比率は、この両成分の合計固形分重量に基づいて、一般に、アニオン性樹脂は50～90重量%、特に60～80重量%、そして架橋剤は50～10重量%、特に40～20重量%の範囲内にあるのが適している。

【0033】

アニオン電着塗料として、また、紫外線などの活性エネルギー線の照射により架橋硬化するアニオン性樹脂や、紫外線照射と加熱により架橋硬化するアニオン性樹脂を含有する塗料などを使用することもできる。

【0034】

アニオン電着塗料へのジエステル化合物の配合方法は特に制限されるものではなく、例えば、アニオン性樹脂や架橋剤に予め混合する、アニオン性樹脂と架橋剤の乳化配合時に混合する、顔料分散時に混合するなどにより行なうことができる。ジエステル化合物の配合量は、通常、アニオン電着塗料の樹脂固形分100重量部あたり、0.5～20重量部、特に1～10重量部の範囲内が適している。

【0035】

アニオン電着塗料には、さらに必要に応じて、着色顔料、上記のカチオン電着塗料について例示した如き防錆顔料、体質顔料、有機溶剤、中和用の酸、ハジキ防止剤、界面活性剤、触媒、インヒビター、レオロシーコントロール剤、顔料分散剤などを適宜含有せしめることができる。

【0036】

ジエステル化合物を含有する本発明のアニオン電着塗料は、例えば、脱イオン水などを加えて浴固形分濃度を3～40重量%、好ましくは5～25重量%とし、さらに、pHを6～9、好ましくは6.5～8、浴温度を15～40℃、好ましくは15～30℃に調整して電着浴とし、被塗物を陽極として浸漬し、1～400Vの一定電圧の直流電流を印加するか、または1～400mAの一定電圧又は電流を印加することによってアニオン電着塗装することができる。その際、通電開始より所定電圧又は電流を印加してもよく、また、1～30秒を要して徐々

に所定電流又は所定電圧まで上昇させてもよい。さらに、通電時間は30秒～5分程度が適当であり、得られる膜厚は硬化塗膜で5～100 μ m、特に15～40 μ mであることが好ましい。

【0037】

電着塗装後、電着浴から被塗物を引上げ、水洗したのち、加熱するか又は活性エネルギーを照射するか、又は加熱と照射の両方によって塗膜を硬化せしめることができる。硬化は約100～約200℃、好ましくは約120～約180℃の温度で、10～60分間程度加熱することにより行うことができる。一方、活性エネルギー線としては、例えば、紫外線、レーザー線、エックス線、電子線、イオンビーム線などがあげられる。

【0038】

塗料の塗装時における揮発性有機溶剤の含有率を低くするために、本塗料中に含まれる有機溶剤（例えば、沸点130℃以下の有機溶剤）を減圧蒸留などであらかじめ除去しておくことが好ましい。減圧除去を容易に行なわしめるために、前記カチオン性樹脂及びアニオン性樹脂の製造時に使用する有機溶剤として、沸点が130℃以下の揮発性有機溶剤を使用することが好ましい。かかる沸点を有する有機溶剤としては、例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、イソプロパノールなどがあげられる。減圧除去は-700mmHgより低い圧力で行うことが好ましい。

【0039】

ジエステル化物を含有せしめてなる本塗料は、揮発性有機溶剤の含有率が1重量%以下、好ましくは0.5重量%以下であっても、つきまわり性（電着塗装）や造膜性にすぐれ、しかも防食性、平滑性の良好な塗膜を形成することができる。特に、合金メッキ鋼板にカチオン電着塗装する場合でも、硬化塗膜で15 μ m以上、特に20 μ m以上の厚膜に塗装することが可能となり、ガスピンの発生が認められない。これらの特性は、本塗料を長期間貯蔵した後であっても変化することがない。かくして、本発明によれば、塗膜の防食性や平滑性などをなんら低下させることなく、揮発性有機溶剤の含有率を1重量%以下にすることができ、低VOC化を達成することができる。

【0040】

本塗料のカチオン電着塗料及びアニオン電着塗料は下塗り塗料として使用することが好ましい。

【0041】

【発明の効果】

以上に述べた本発明のジエステル化物を含有する電着塗料は、長期間貯蔵された後であっても、塗膜性能を劣化させずに、従来に比べて揮発性有機溶剤含有率を半減もしくはそれ以下にすることができる。例えば、カチオン電着塗料では1重量%又はそれ以下に、そしてアニオン電着塗料では3重量%又はそれ以下にすることができ、かつ通常の塗装条件で塗装しても、つきまわり性や防食性などを低下させることなく、塗膜の造膜性にすぐれ、平滑性の良好な塗膜を形成することができる。特に、合金メッキ鋼板に塗装する場合、ガスピンを発生させることなく、硬化塗膜で15 μ m以上、特に17~50 μ mの膜厚に塗装することが可能である。このように、本発明によれば、防食性や平滑性などを低下させることなく、揮発性有機溶剤の含有率が1重量%以下である電着塗料が提供され、低VOC化を達成することができる。

【0042】

【実施例】

以下に実施例及び比較例をあげて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれによって何ら限定されるものではない。部および%は原則として重量基準であり、また、塗膜の膜厚は硬化塗膜に基づくものである。

【0043】

1. 試料

1) 電着塗料

a) : 「エボン1004」(油化シェル社製、商品名、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量約950) 1900部をメチルイソブチルケトン1012部に溶解し、80~100℃に加熱してからジエチルアミン124部を滴下し、ついで110℃で2時間保持してアミン価47のアミン付加エポキシ樹脂を得た。一方、アミン価100のダイマー酸タイプポリアミド樹脂(「バーサミド

460」ヘンケル白水社製、商品名) 1000部をメチルイソブチルケトン429部に溶かし、130～150℃に加熱還流し、生成水を留去して該アミド樹脂の末端アミノ基をケチミンに変えたものを150℃で約3時間保持し、水の留出が停止してから60℃に冷却する。ついでこのものを前記アミン付加エポキシ樹脂に加えて100℃に加熱し、1時間保持後室温に冷却して固形分68%およびアミン価65のカチオン電着塗料用アミン付加エポキシ樹脂-ポリアミド変性樹脂のワニスを得た。

【0044】

b) 「エレクロン#7200」(関西ペイント社製、ポリブタジエン/エポキシ樹脂脂肪酸エステル/アマニ油混合物に無水マレイン酸を反応させ得られる酸価約80mg KOH/gの不飽和樹脂100部(固形分)に顔料ペースト(注1)72.5部を加えたのち、脱イオン水を加えてなるアニオン電着塗料。固形分含有率13%、pH8.1)。

【0045】

(注1) 顔料ペースト：不飽和樹脂5部(固形分)、導電剤(「バルカンXC72」)10部、水酸化ビスマス3部、ジオクチルスズオキサイド3部及び水35部を加えて、これらを混合・分散してなるペースト。

【0046】

2. 実施例及び比較例

実施例 1～4、比較例 1～5

カチオン電着塗料用ワニス103部(樹脂固形分で70部)、トリレンジイソシアネートの2-エチルヘキシルアルコールブロック化物30部、およびジエステル化合物(組成及び配合量は表1に示す)の10%酢酸水溶液15部を均一に混合した後、強く攪拌しながら、脱イオン水150部を約15分かけて滴下し、固形分含有率34%のカチオン電着用エマルジョンを得た。ついで、このエマルジョンを30～40℃において減圧し、最終のカチオン電着塗料中の揮発性有機溶剤の含有率が5%以下になるように「脱溶剤」を行った。その後、この脱溶剤で除去された有機溶剤や水などの合計と同量の脱イオン水を加えてなるエマルジョン300部に顔料ペースト(注2)71部を攪拌しながら加え、

さらに脱イオン水で希釈して固形分含有率 2 0 % のカチオン電着塗料を得た。

【 0 0 4 7 】

(注 2) 顔料ペースト：カチオン電着塗料用ワニス 5 部、1 0 % 酢酸水溶液 2 . 6 部、酸化チタン 1 7 部、水酸化ビスマス 2 部、精製クレ－ 8 部、カーボンブラック 0 . 3 部及び脱イオン水 3 6 . 5 部からなる分散液。固形分含有率 4 3 % 。

【 0 0 4 8 】

実施例 5

アニオン電着塗料の樹脂固形分 1 0 0 部あたり、アジピン酸ジ（ブトキシエトキシエチルエステル）（重量平均分子量 4 3 4 ）を 2 部配合してアニオン電着塗料を得た。

【 0 0 4 9 】

比較例 6

実施例 5 で用いたと同じアジピン酸ジ（ブトキシエトキシエチルエステル）を配合する前のアニオン電着塗料を準備した。

【 0 0 5 0 】

3. 性能試験結果

上記の実施例及び比較例で得た電着塗料の組成及び性能試験結果を表 1 に示す。表 1 における性能試験方法は下記のとおりである。

【 0 0 5 1 】

揮発性有機溶剤含有率：固形分含有率 2 0 % のカチオン電着塗料中の揮発性有機溶剤の含有率（%）をガスクロマトグラフィを用いて測定した。ここで、揮発性有機溶剤は、1 0 5 ℃ で 3 時間加熱して不揮発分が 0 % になる有機溶剤のことである。実施例で用いたジエステル化合物をこの条件で加熱すると不揮発分は 9 8 % 以上である。

【 0 0 5 2 】

つきまわり性：大きさ 7 0 × 1 5 0 × 0 . 8 mm の鋼板を 4 枚準備し、このうち 3 枚の中央部に直径 8 mm の開穴部を設ける。開穴部を有する鋼板 3 枚を陽極側から順次遠ざかるように 2 0 mm 間隔で並べ、最も遠い位置に開孔部を設けな

い鋼板 1 枚を置き、そして最も先頭の鋼板と陽極との距離を 1 1 0 m m とした。このように並べた 4 枚の鋼板の側部及び底部を絶縁性プラスチックシートで囲み、上部が開放された 1 つのボックスとし（ただし、1 枚目及び 4 枚目の鋼板の外側の金属部は露出している）、これを電着浴に浸漬し、ボックス内部にも電着塗料を流入させ、陽極側から見て、最も手前にある開孔部を設けた鋼板の陽極側を A 面とし、最も遠い位置にある開孔部を設けない鋼板の陽極側を G 面とする。この G 面での電着塗膜の厚さ（硬化塗膜）を測定した（BOX 法）。この膜厚が厚いときまわり性が良好であることを示す。電着条件は、浴温 2 8 ℃、電圧 2 5 0 V、通電時間 1 8 0 秒である。評価基準は、○：G 面での膜厚が 1 0 μ m 以上、△：G 面での膜厚が 5 ～ 9 μ m、×：G 面での膜厚が 4 μ m 以下である、ことを示す。この試験はカチオン電着塗料についてのみ行なった。

【 0 0 5 3 】

造膜性：脱脂した鋼板に、浴温 2 8 ℃、通電時間 1 8 0 秒で電着塗装し、水洗後、1 7 0 ℃で 3 0 分加熱して硬化して形成された塗膜の膜厚（μ m）を調べた。塗装時の負荷電圧は、カチオン電着塗料で 2 5 0 V、アニオン電着塗料で 1 5 0 V である。

【 0 0 5 4 】

ガスピン性：浴温 2 8 ℃、硬化塗膜の膜厚が 1 7 μ m になるような負荷電圧で、合金亜鉛メッキ鋼板に塗装し、水洗後、1 7 0 ℃で 3 0 分間加熱し硬化した塗面 1 0 0 c m²あたりのピンホール発生個数をしらべた。○：ピンホール発生なし、△：ピンホール 5 ～ 1 0 個発生、×：ピンホール 1 0 個以上発生、を示す。

【 0 0 5 5 】

平滑性：脱脂した鋼板に、浴温 2 8 ℃で、硬化塗膜の膜厚が 1 7 μ m になるような負荷電圧で塗装し、水洗後、1 7 0 ℃で 3 0 分間加熱し硬化した塗面を目視で判定した。○：平滑性良好、△：平滑性少し劣る、×：平滑性非常に劣る、ことを示す。

【 0 0 5 6 】

表中、「初期」は製造後 3 0 ℃で 3 日間開放攪拌した直後の電着塗料、「貯蔵後」は製造後 3 0 ℃で 1 0 日間開放攪拌した直後の電着塗料を意味する。

【0057】

表中のジエステル化合物 1) ~ 9) の組成は下記のとおりである。

【0058】

1) : アジピン酸ジ (ブトキシエトキシエチルエステル) (重量平均分子量 434)。

【0059】

2) : アジピン酸ビス (ポリオキシエチレン-2-エチルヘキシルエーテルエステル) (重量平均分子量 546)。

【0060】

3) : アジピン酸ビス (ポリオキシエチレン-2-エチルヘキシルエーテルエステル) (重量平均分子量 722)。

【0061】

4) : アジピン酸ビス (ポリオキシエチレン-2-エチルヘキシルエーテルエステル) (重量平均分子量 898)。

【0062】

5) : アジピン酸 2-エチルヘキシル (重量平均分子量 370) (比較用)。

【0063】

6) : セバシン酸 2-エチルヘキシル (重量平均分子量 426) (比較用)。

【0064】

7) : エチレングリコールジオクチル酸エステル (重量平均分子量 314) (比較用)。

【0065】

8) : ポリエチレングリコール (重量平均分子量 400) (比較用)。

【0066】

9) : ジエチレングリコールモノブチルエーテル (重量平均分子量 162) (比較用)。

【0067】

【表 1】

表 1

	実施例					比較例					
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6
カチオン電着塗料	100	100	100	100		100	100	100	100	100	
アニオン電着塗料					100						100
ジエステル化合物											
名 称	1)	2)	3)	4)	1)	5)	6)	7)	8)	9)	—
配合量	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	—
性能試験結果											
有機溶剤含有率 (%)	0.7	0.7	0.7	0.7	3.0	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	3
造膜性 初 期	20	19	19	19	22	16	15	15	12	17	13
貯蔵後	18	17	18	17	20	11	10	11	10	11	10
ガスピン性 初 期	○	○	○	○	○	△	△	△	×	○	○
貯蔵後	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×
平滑性 初 期	○	○	○	○	○	△	△	△	△	○	△
貯蔵後	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×
つきまわり性	○	○	○	○	—	△	△	△	△	×	—

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 長期間貯蔵した後でも、造膜性にすぐれ、しかも平滑性、防錆性などの性能にすぐれた塗膜を形成しうる電着塗料を提供すること。

【解決手段】 ポリオキシアルキレンアルキルエーテルモノアルコールと脂肪族ジカルボン酸とのジエステル化合物を含有することを特徴とする電着塗料。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001409]

1. 変更年月日 1990年 8月 9日

[変更理由] 新規登録

住 所 兵庫県尼崎市神崎町33番1号

氏 名 関西ペイント株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002886]

1. 変更年月日 1990年 8月17日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
氏 名 大日本インキ化学工業株式会社